

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118200

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

C07C 63/38
C07C 51/43

(21)Application number : 05-260786

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.10.1993

(72)Inventor : NAGAOKA HIDEO
MORI YOSHIKI
MITSUNE NORIOKI

(54) PRODUCTION OF NAPHTHALENEDICARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively crystallization-purify crude naphthalenedicarboxylic acid into the highly pure product having a good color tone with a small volume of a solvent.

CONSTITUTION: 1-15wt.% of water is added to the solvent mixture of an amine compound with an alcohol compound. Crude naphthalene- dicarboxylic acid is dissolved in the solvent mixture, cooled and crystallized to purify the naphthalenedicarboxylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118200

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 63/38 51/43		9356-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-260786

(22) 出願日 平成5年(1993)10月19日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 長岡 秀男

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 森 義昭

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 三根 法興

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 ナフタレンジカルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 アミン類とアルコール類との混合溶媒中に水を1~15重量%存在させ、これに粗ナフタレンジカルボン酸を溶解し、冷却、晶析することにより、ナフタレンジカルボン酸を精製する。

【効果】 高純度かつ色相の良好なナフタレンジカルボン酸を、少ない溶媒使用量で効率的に晶析精製することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルキルナフタレン類を酸化して得られた粗ナフタレンジカルボン酸を、アミン類とアルコール類との混合溶媒に溶解して、これを冷却操作により晶析する際に、該混合溶媒中に水を1～15重量%存在させて行うことを特徴とするナフタレンジカルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ナフタレンジカルボン酸の製造方法に関するものである。とくに本発明は粗ナフタレンジカルボン酸を晶析により精製する方法に関するものである。ナフタレンジカルボン酸は、ポリエチレンナフタレート（PEN樹脂）などの高機能性樹脂の原料等として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】 ナフタレンジカルボン酸は、例えば、ジメチルナフタレンやジイソプロピルナフタレン等のジアルキルナフタレン類をコバルト、マンガンおよび臭素の存在下に、分子状酸素によって酸化することによって製造することができる。しかし、これらの方法で得られる粗ナフタレンジカルボン酸は、トリメリット酸等の不純物や着色物質を含むために、精製工程が必要である。従来、ナフタレンジカルボン酸の精製方法としては、粗ナフタレンジカルボン酸をアルカリ水溶液に溶解し、酸化や水素化、吸着による脱色等の処理を行った後、酸性にすることによって高純度のナフタレンジカルボン酸を得る方法が知られている（特開昭48-68554、特開昭48-49747、特開昭50-105639、160248号公報等）。しかしながら、これらの方法は、いずれも大量のアルカリおよび酸を使用するため、大量の無機塩および廃水が発生するという問題があった。

【0003】 また、粗ナフタレンジカルボン酸を、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドおよびジメチルスルホキシド（DMSO）から選ばれた有機溶媒を用いて溶解し、活性炭処理の後、再結晶させる方法が開示されている（特開昭62-230747号公報）。しかしながら、これらの有機溶媒は、沸点が高く溶媒の回収が困難であり、また毒性が高いなどの問題があった。

【0004】 さらに、粗ナフタレンジカルボン酸を、ジメチルアミン等の特定のアルキルアミンの水溶液に溶解した後、水溶液中からアミンを留去してナフタレンジカルボン酸を析出させることにより精製させる方法も提案されている（特開昭50-142542号公報）。しかしながらこの方法では、（1）留去によりアミンを回収することにより析出させるので、留去可能な特定のアミンしか使用できない。（2）これらのアミンは水と共沸するため、大量の水と一緒に留去する、（3）水溶液からアミンを完全に除去することが出来ないため、回収率

が低い、等の欠点があった。一方、粗ナフタレンジカルボン酸をアミン類とアルコール類との混合溶媒に溶解して晶析する、回収率よく高純度かつ色相の良好なナフタレンジカルボン酸を得る方法も提案されている（特開平5-155807号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、粗ナフタレンジカルボン酸からアミン類とアルコール類の混合溶媒を用いて冷却晶析により、高純度かつ色相の良好なナフタレンジカルボン酸を高回収率で精製する際に、さらに少ない溶媒使用量でナフタレンジカルボン酸を効率的に製造することのできる生産効率に優れた製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ジアルキルナフタレン類を酸化して得られた粗ナフタレンジカルボン酸を、アミン類とアルコール類との混合溶媒に溶解して、これを冷却操作により晶析する際に、混合溶媒中に水を1～15重量%存在させて行うことを特徴とするナフタレンジカルボン酸の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の具体的説明】 以下に本発明をさらに詳細に説明する。

（粗ナフタレンジカルボン酸） 本発明の方法に用いられる粗ナフタレンジカルボン酸は、特に制限はされないが、例えば、ジアルキルナフタレン類を、脂肪族低級モノカルボン酸、水等の溶媒中で、コバルト、マンガンおよび臭素の存在下に、分子状酸素によって酸化することによって得られる粗ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。この様な酸化反応により得られた粗ナフタレンジカルボン酸は、純度が90%以上、一般には95～99%であり、通常は微褐色ないし褐色を呈しているが、そのまま本発明の方法に供しても、また反応溶媒等で洗浄するなどしてから本発明の方法に用いてもよい。場合によっては、純度が99%以上のもの、例えば、活性炭や、ジメチルスルホキシド（DMSO）等で予備的に精製処理した後のナフタレンジカルボン酸の色相を、本発明の方法によりさらに改良することもできる。

【0008】 （アミン） アミン類としては、脂肪族アミンおよびその誘導体、脂環式アミン、芳香族アミン等が挙げられる。具体的には、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン等が挙げられる。これらのアミンは単独でも、二種類以上を任意の割合で混合したものでも使用できる。

【0009】 （アルコール） アルコール類としては、脂肪族鎖式モノアルコール、脂環式モノアルコール、脂肪

3

族鎖式ジオール、脂環式ジオール、脂肪族ポリオール等が挙げられる。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。これらのアルコールは単独でも、二種類以上を任意の割合で混合したものでどちらでも使用することができる。

【0010】（混合溶媒）本発明の方法では、上記アミン類とアルコール類との混合溶媒に粗ナフタレンジカルボン酸を溶解して晶析する際に、混合溶媒中に所定量の水を存在させて行う。アミン類とアルコール類との混合割合は、重量比で5:95~95:5、好ましくは10:90~90:10の範囲である。混合溶媒中に存在する水の割合は、用いるアミン類とアルコール類およびその割合により異なるが、通常は、1~15好ましくは1~10重量%の範囲である。混合溶媒中の水分量が上記の範囲未満では、水の添加によるナフタレンジカルボン酸の溶解度向上の効果が得られず、また、上記の範囲より多く添加した場合にはナフタレンジカルボン酸の溶解度およびその温度依存性が減少し、結果として、単位溶媒量あたりの精製ナフタレンジカルボン酸の回収量が水を添加しない場合よりも減少するため不適である。また、混合溶媒中に存在する水は、酸化工程後の洗浄等により粗ナフタレンジカルボン酸中に含まれた水が精製工程に持ち込まれたもの、および新たに混合溶媒に添加された水のどちらでもよい。混合溶媒中の水分量の制御は、通常は、混合溶媒に添加する水分量により行うことができるが、必要に応じて、逆浸透膜、モレキュラーシーブ等により制御することもできる。

【0011】混合溶媒の使用量は、溶解操作を行う温度で粗ナフタレンジカルボン酸を溶解するのに十分な量であればよいが、単位溶媒量あたりの精製ナフタレンジカルボン酸の回収量を高くするうえで、飽和状態となる量が好ましく、用いるアミン類とアルコール類とその混合割合、混合溶媒中の水分量、および溶解する際の温度によって異なるので、一概には規定できないが、通常は、粗ナフタレンジカルボン酸に対し、1~10重量倍、好ましくは1~5重量倍の範囲である。混合溶媒量が上記の範囲未満では、十分な晶析効果が得られず、また上記の範囲より多く使用してもその晶析効果に変わりはなく、使用する溶媒量が増えるため不経済である。

【0012】（晶析操作）晶析操作は、次の様な手順で行われる。すなわち、粗ナフタレンジカルボン酸を所定量のアミン類とアルコール類と水の混合溶媒に溶解し、不溶物がある場合には不溶物を濾過によって除去する。また、着色の著しい場合には活性炭等で脱色処理する。溶解温度は、用いるアミン類とアルコール類とその割合、混合溶媒中の水分量、粗ナフタレンジカルボン酸量によって異なるので一概に規定できないが、混合溶媒の沸点以下で、粗ナフタレンジカルボン酸を溶解できる飽和溶解温度以上であればよく、通常10~100℃の範

4

囲で行う。この際の圧力には特に制限はない。

【0013】活性炭で処理する場合には、所定量の活性炭を粗ナフタレンジカルボン酸の混合溶媒中に加えて、加熱攪拌した後濾別する回分処理、または、活性炭を充填したカラムに粗ナフタレンジカルボン酸を溶解した混合溶媒を通液する方法のどちらでもよい。次いで、必要に応じ、蒸留等により溶媒を回収し、溶液を濃縮してもよい。その後、粗ナフタレンジカルボン酸を溶解した混合溶媒を冷却し、析出したナフタレンジカルボン酸アミン塩を濾過、遠心分離等により分離する。冷却温度は溶解温度以下、好ましくは、溶解温度から10℃以上低い温度であり、通常、0~90℃の範囲である。

【0014】晶析、濾過して得られたナフタレンジカルボン酸アミン塩の結晶には、晶析で使用したアミン類、アルコール類および水だけでなく不純物が付着しているので、晶析に用いたアミンで洗浄するのが好ましい。洗浄で使用するアミンの量は、晶析、濾過して得られたナフタレンジカルボン酸アミン塩に対し、0.5~20重量倍、好ましくは0.5~5重量倍の範囲である。得られたナフタレンジカルボン酸アミン塩の結晶を、窒素気流中、加熱操作時の圧力におけるアミンの沸点以上、ナフタレンジカルボン酸の熱分解温度（280℃）以下の温度で加熱乾燥することにより、高純度で色相の良好なナフタレンジカルボン酸を得ることができる。乾燥温度は通常、100~200℃の範囲である。

【0015】

【作用】ナフタレンジカルボン酸類は、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびピリジン類にはある程度溶解するが、その他の有機溶媒や水には殆んど溶解しない。従って、アミン類、アルコール類にも単独では殆んど溶解しない。しかしながら、アミン類とアルコール類との混合溶媒を用いた場合には、ナフタレンジカルボン酸類の溶解度が飛躍的に向上し、かつ、その溶解度の温度依存性が極めて大きくなることにより、粗ナフタレンジカルボン酸の晶析精製を容易に行うことができる。さらに、上記のアミン類とアルコール類の混合溶媒で晶析精製する際に、混合溶媒中に水を1~15重量%添加した場合には、ナフタレンジカルボン酸の溶解度がさらに向上し、単位溶媒量あたりの精製ナフタレンジカルボン酸の回収量を大きくすることができ、少ない溶媒使用量で効率的に晶析精製を行うことができる。

【0016】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を詳細に説明する。なお、ナフタレンジカルボン酸の純度は、高速液体クロマトグラフィーによって測定した。また、ナフタレンジカルボン酸の色相は、試料1gを、25%メチルアミン溶液10mlに溶解し、10mm石英セルを用いて、500nmの波長光の吸光度（以下ODと略記する）を測定した値で評価した。

5

【0017】(参考例) 還流冷却器、ガス導入管、原料送液ポンプ、背圧調整器および誘導攪拌機を有する500mlチタン製オートクレーブに、酢酸200g、酢酸コバルト・四水塩9.4g(37.5ミリモル)、酢酸マンガニ・四水塩9.2g(37.5ミリモル)、臭化アンモニウム7.4g(75.0ミリモル)およびピリジン5.9g(75.0ミリモル)を仕込み、窒素で反応系内を置換し、背圧調整器で系内の圧力が30kg/cm²Gとなるようにした。内温が200℃になるまで加熱し、空気を4Nl/分で内圧が30kg/cm²Gに保たれるように供給した。系内が安定したところで、2,6-ジイソプロピルナフタレン79.6g(37.5ミリモル)を4時間かけて連続供給した。2,6-ジイソプロピルナフタレンの供給終了後、系内を200℃、30kg/cm²Gに保ったまま1時間空気の供給を続けた。反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、析出した固形物を濾過し回収し、酢酸40gで洗浄した。固形物を乾燥したところ淡褐色の固体67.2gを得た。この粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の収率は80.6%であり、純度は97.2%であった。また、ODは3.44であった。

【0018】(実施例1) 参考例で得られた粗ナフタレンジカルボン酸22g、メタノール(沸点65℃)25g、トリエチルアミン(沸点90℃)25g、および水3gを200mlフラスコに仕込み、60℃湯浴中で加熱溶解して飽和溶液状態とした。次に、活性炭4gを充填したジャケット付きカラムを60℃に保温し、前述の混合溶液をSV=1.0hr⁻¹で通液し、さらにメタノール、アミン、水の25:25:3混合溶媒10gを通液した。回収した溶液82gを、冷水中で20℃まで冷却し、析出した結晶を濾別し、トリエチルアミン38gで洗浄した。回収された結晶は38g、濾液および洗液の混合液は82gであった。回収した結晶38gを、窒素を流しながら、150℃乾燥器内で4時間乾燥したところ、16gの2,6-ナフタレンジカルボン酸が得られた。回収率73%、純度99.4%、OD 0.058、単位溶媒量あたりの精製ナフタレンジカルボン酸の回収量は、30g-精製NDCA/100g-溶媒であった。

【0019】(実施例2) 参考例で得られた粗ナフタレンジカルボン酸18g、メタノール(沸点65℃)25g、トリエチルアミン(沸点90℃)25g、および水6gを200mlフラスコに仕込み、60℃湯浴中で加熱溶解(飽和溶液状態)した。次ぎに、活性炭4gを充填したジャケット付きカラムを60℃に保温し、前述の混合溶液をSV=1.0hr⁻¹で通液し、さらにメタノール、アミン、水の25:25:6混合溶媒を通液した。回収した溶液81gを、冷水中で20℃まで冷却し、析出した結晶を濾別し、トリエチルアミン32gで洗浄した。回収された結晶は32g、濾液および洗液の

6

混合液は81gであった。回収した結晶32gを窒素を流しながら、150℃乾燥器内で4時間乾燥したところ、13gの2,6-ナフタレンジカルボン酸が得られた。回収率72%、純度99.5%、OD 0.055、単位溶媒量あたりの精製ナフタレンジカルボン酸の回収量は、23g-精製NDCA/100g-溶媒であった。

【0020】(比較例1) 参考例で得られた粗ナフタレンジカルボン酸10g、メタノール25g、トリエチルアミン25gを200mlフラスコに仕込み、60℃湯浴中で加熱溶解(飽和溶液状態)した。次に、活性炭4gを充填したジャケット付きカラムを60℃に保温し、前述の混合溶液をSV=1.0hr⁻¹で通液し、さらにメタノール、アミンの1:1混合溶媒10gを通液した。回収した溶液68gを、冷水中で20℃まで冷却し、析出した結晶を濾別し、トリエチルアミン20gで洗浄した。回収された結晶は20g、濾液および洗液の混合液は68gであった。回収した結晶20gを、窒素を流しながら、150℃乾燥器内で4時間乾燥したところ、8gの2,6-ナフタレンジカルボン酸が得られた。回収率80%、純度99.5%、OD 0.050、単位溶媒量あたりの精製ナフタレンジカルボン酸の回収量は、16g-精製NDCA/100g-溶媒であった。

【0021】(比較例2) 参考例で得られた粗ナフタレンジカルボン酸14g、メタノール25g、トリエチルアミン25gおよび水13gを200mlフラスコに仕込み、60℃湯浴中で加熱溶解(飽和溶液状態)した。次に、活性炭4gを充填したジャケット付きカラムを60℃に保温し、前述の混合溶液をSV=1.0hr⁻¹で通液し、さらにメタノール、アミン、水、25:25:13混合溶媒10gを通液した。回収した溶液84gを、冷水中で20℃まで冷却し、析出した結晶を濾別し、トリエチルアミン26gで洗浄した。回収された結晶は26g、濾液および洗液の混合液は84gであった。回収した結晶26gを、窒素を流しながら、150℃乾燥器内で4時間乾燥したところ、10gの2,6-ナフタレンジカルボン酸が得られた。回収率71%、純度99.3%、OD 0.053、単位溶媒量あたりの精製ナフタレンジカルボン酸の回収量は、16g-精製NDCA/100g-溶媒であった。

【0022】

【発明の効果】 本発明の方法を用いれば、ジアルキルナフタレン類の酸化反応によって得られた、不純物および着色成分を含む粗ナフタレンジカルボン酸から、アミン類とアルコール類との混合溶媒を用いて冷却晶析により、高純度かつ色相の良好なナフタレンジカルボン酸を高回収率で精製する際、少ない溶媒使用量で効率的に製造することができる。